

九州大学中央分析センター

15

センター
ニュース

昭和 61 年 12 月

目 次

分析機器解説シリーズ (15)	2
誘導結合プラズマ (I C P) 分析装置	
トピックス	9
固定化酵素を用いる多成分同時定量用 フローインジェクション分析センター	
昭和 60 年度中央分析センター機器の利用状況	12

分析機器解説シリーズ(15)
誘導結合プラズマ(ICP)分析装置

中央分析センター工学分室 川 畑 祐 司

1. 鉄鋼中に含まれる極微量元素を分析するには、どのような方法が有用であろうか。また血清中の重金属濃度を調べるには、どのような分析機器を用いるのが最適であろうか。このような複雑なマトリックス中の元素分析法には原子吸光法がある。原子吸光法は、溶液試料を炎中に噴霧して原子状にまで熱分解し、各々の元素に特有な光吸収を測定して目的元素の濃度を求める方法であり、多くの元素についてppb(10億分の1)レベルの検出が可能である。それでは、試料中のアルミニウム、クロム、マンガン、...など複数の元素濃度を知りたいときにはどうすればよいだろうか。もちろん、原子吸光装置において目的元素の数だけ光源を準備し、それぞれの元素について検量線を作成して試料濃度を求めることは可能である。しかしながら多大の時間と労力を消費するであろう。またタンゲステンやケイ素などの元素はその酸化物が安定なため、かなりの高温でなければ原子化が起こらず、原子吸光法では測定が困難である。このような欠点を克服する分析法が、ここに紹介する誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma, ICP)分析法である。

ICP分析装置では、図1のようなプラズマトーチ¹⁾においてアルゴンガスを高周波エネルギーにより励起し、ドーナツ状のアルゴンプラズマ(温度6000~10000K)を発生させ、このプラズマの中に液体試料を噴霧して熱的に原子化・イオン化を行っている。熱的に助起された原子は、各々の元素に特有な発光を測定することにより(ICP発光分光分析)あるいは生成したイオンの質量を測定することにより(ICP質量分析)多元素同時分析を行うことができる。原子吸光法(約3000K)に比べICP法ではかなりの高温中に試料を噴霧するので、試料中のほとんどの元素について原子化・イオン化することが可能であり、また共存元素による妨害が少ないなどの特徴を有している。本稿ではこれらICP分析法の測定例を紹介しつつ、それぞれの特徴などについて簡単に解説したい。

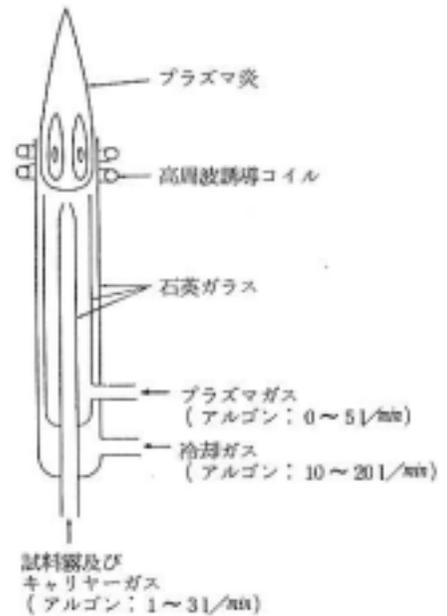


図1 プラズマトーチの構造¹⁾

2. ICP発光分光分析装置

高温プラズマ中に噴霧された試料は、原子状に解離しさらに熱的に励起される。全ての元素はそれぞれいくつかの固有の発光線(分析線)をもっており、その発光波長より定性分析を、また発

光強度より定量分析を行うことができる。図2に ICP 発光分光分析装置の構造²⁾を示す。プラズマトーチにおける試料元素の発光は、分光器によりそれぞれの波長に分けられ、各元素の分析線の位置におかれた検出器により測定される。従って、検出器を複数設置することにより多元素同時分析が可能になる。通常分析線はその発光強度や共存元素の発光による妨害などを考慮して、いくつかの発光線の中から1本選ばれるが、複数の分析線を測定して分析精度を高めたり、濃度が2桁以上もかわる試料については強い発光線と弱い発光線を選びその他の測定条件を変えることなく分析を行うなどの工夫がなされる。また、塩素・リン・ヒ素などいくつかの元素は、その分析線が遠紫外線(<200

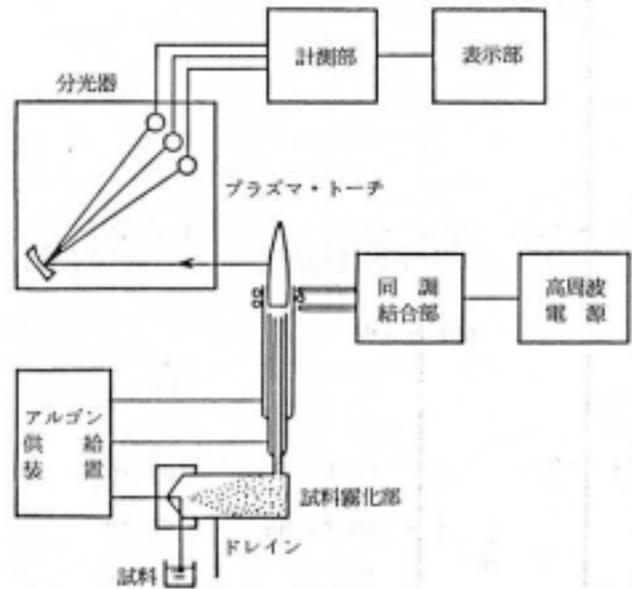


図2 ICP発光分光分析装置²⁾

nm)にあるので、分光器内を真空中に排気することも必要である。ICP 発光分光分析装置やフレイム原子吸光あるいはフレイムレス原子吸光装置における種々の元素の検出限界³⁾を図3に示す。なおフレイムレス原子吸光法では試料量を20 μ lとしている。ICP 発光分析法における検出限界はppbレベルで、フレイム原子吸光法とほぼ等しい。またフレイムレス原子吸光法はさらに高感度である。しかしながら1つ1つの元素について測定する原子吸光装置と異なり、ICP 発光分光分析装置ではppbレベルの元素を数十種類同時に定量することが可能である。さらにICP法は、

- 1．濃度直線範囲が 10^6 以上と広い
- 2．数%以下の分析精度が容易に得られる
- 3．ICPへの固体試料導入法も開発されており、試料の複雑な前処理を必要としないので、迅速分析が可能である

などの特徴を有しており、生産プロセス管理のための分析装置として汎用されている。一方欠点としては、

- 1．試料の物理的性質や共存物質により発光線の強度が変化する場合があるので、適当な標準試料が必要である
- 2．分析を行う発光線とその近傍の妨害となる元素の発光線を分離するために、分解能が高い分光器が必要であるが、これはとても大型(数m)で高価である
- 3．図1に示すようにアルゴンガスの消費量が多く、運転コストが比較的高いなどが挙げられる。

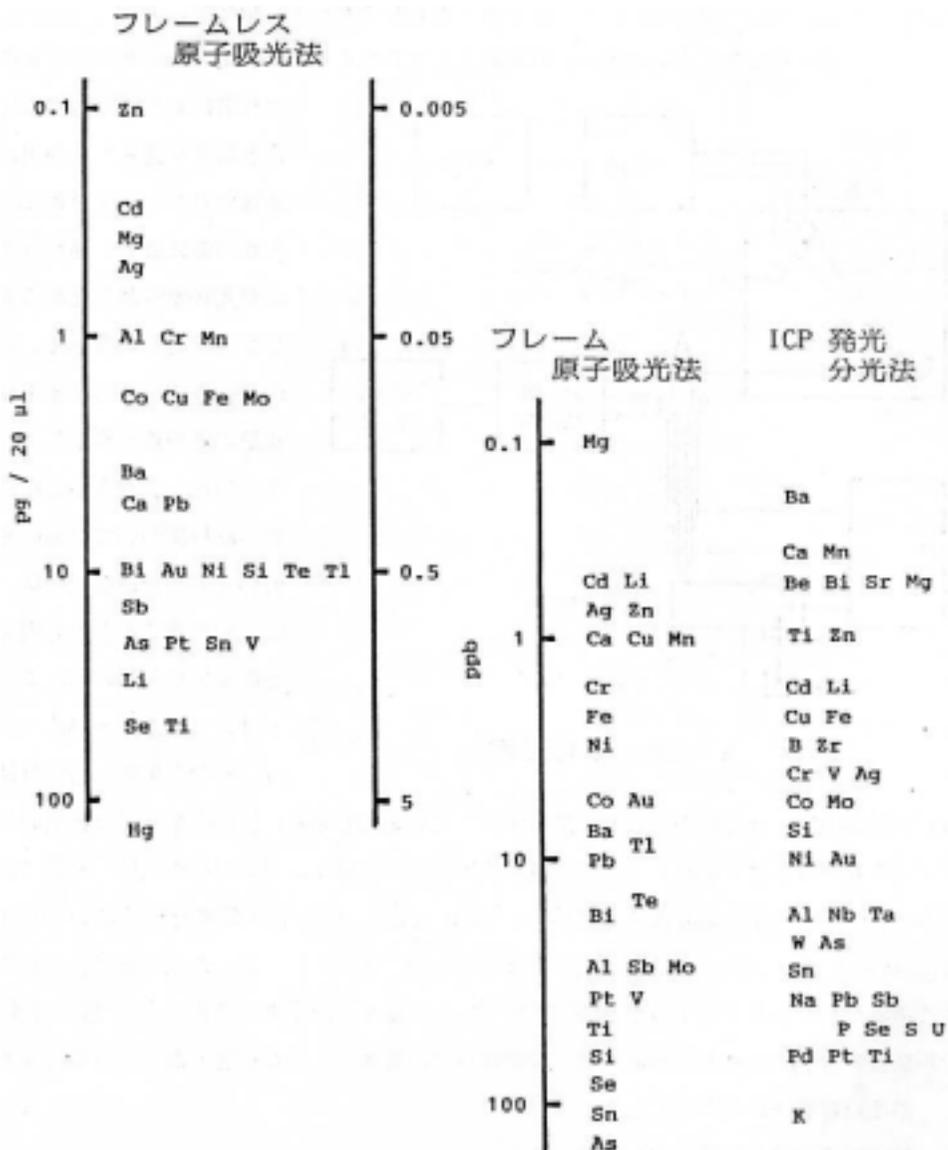


図3 原子吸光・発光分析法における検出限界³⁾

大型で高価な分散型の分光器に代わり、フーリエ変換分光法 (Fourier Transform Spectroscopy, FTS) を用いた ICP 分光分析装置 (ICP-FTS) も開発されている。フーリエ変換分光法では小型の装置で高分解能が得られるなどの利点があり、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) などその応用例は数多い。図4に最大光路長1mのFTSを用いて、プラズマ中の鉄の発光線を測定した結果⁴⁾を示す。これより0.01nmしか離れていない2本の発光線が完全に分離されているのが分かる。実用上は数10cmの光路長で十分であり、約50cmのFTSを用いたICP-FTS装置も市販されている。

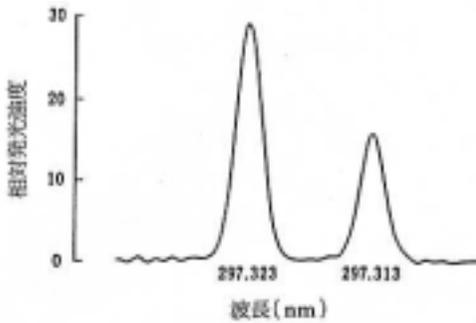


図4 ICP-FTS法により得られた鉄の発光スペクトル⁴⁾

加周波数を走査することで質量スペクトルが得られ、全質量範囲を1回0.05秒で測定することができる。ICP-MSの主な特徴を挙げてみると、

1. ICP 発光分光分析装置では1元素につき発光線が何本も現れるのに対し、ICP-MS法では観測されるスペクトル線は1元素当り同位体を含めても数本程度であり、全元素に

対してもわずか211の質量線しか存在しないので他元素による妨害が極めて少ない

2. ウランまでの元素のうち希ガスなどを除く80種以上の元素について、その多くをpptの濃度レベルで同時に分析定量でき、検出限界がICP発光分光分析装置に比べ2~3桁低い
3. ppbレベルの試料に対しては約2分間で同時定量できる
4. 同位体元素の分析が可能である

などである。

図6にコバルト-サマリウム磁性体(Co35%、Sm65%)中の希土類元素の分析例⁶⁾を示す。試料は磁性体合金を1%硝酸に溶解(100mg/ml)して作成している。ランタン(0.378µg/ml)、セリウム(0.113µg/ml)、プラセオジウム(0.024µg/ml)、ネオジウム(0.266µg/ml)などは各ピーク高さから直接定量が可能であり、ガドリニウム(0.010µg/ml)、スプロシウム(0.018µg/ml)などその他の希土類元素は同位体存在比から計算することにより求められる。また図7に原油に含まれる金属元素の分析例⁷⁾を示す。この様にICP-MSでは広い質量測定範囲で簡単なスペクトルが得られ、またそのピークの帰属も容易であることから、複雑なマトリックス中に含まれる微量

3. ICP 質量分析装置

プラズマ中に噴霧された試料は原子状に解離し、その一部は熱的にイオン化される。生じたイオンを質量分析装置で測定するのがICP質量分析装置(ICP-MS)である。質量分析を行うためには、生じたイオンを真空場へ導入しなければならない。そこでICP-MSでは図5に示すようなピンホール(サンプリングコーン、スキマー)を通してイオンを徐々に高真空場へと引き込んでいる⁵⁾。検出器である四重極質量分析計の印

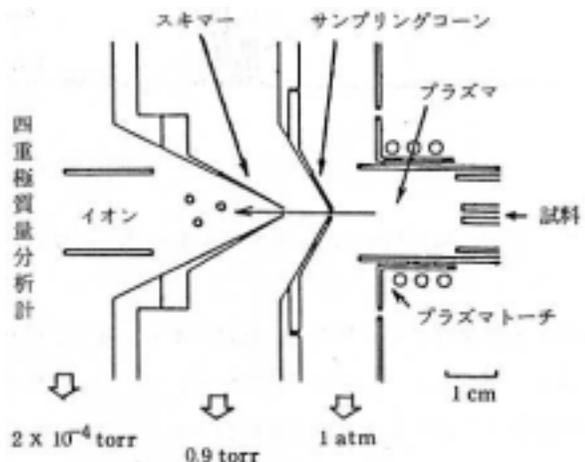


図5 ICPから質量分析計へのイオン導入法⁵⁾

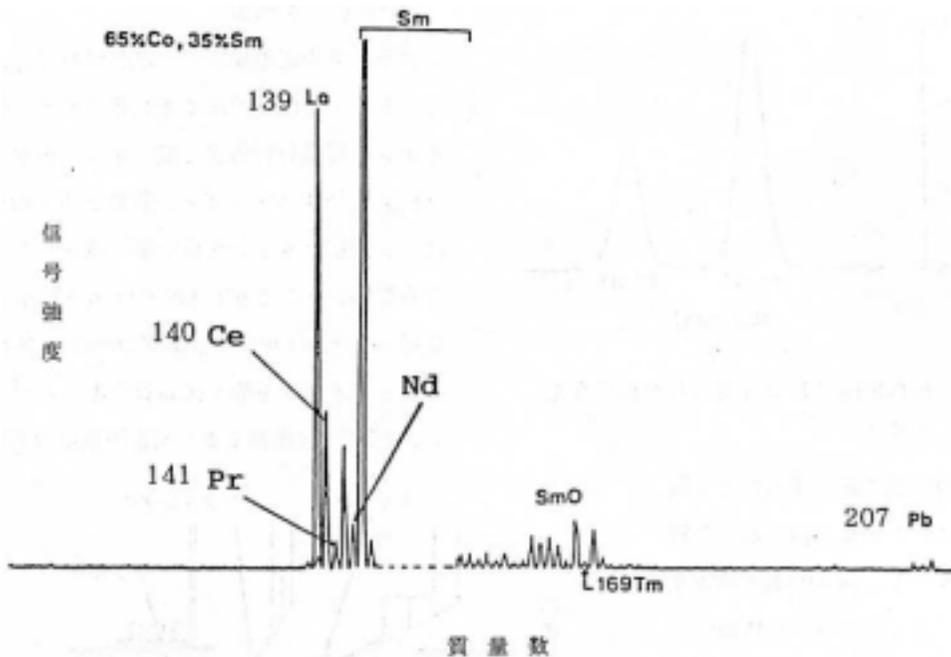


図6 ICP-MS法によるコバルト - サマリウム磁性体中の希土類元素の分析⁶⁾

元素の測定に非常に有用な分析機器である。また、固体試料に対してはレーザー光を約 $3\mu\text{m}$ に集光して気化し（レーザーアブレーション）これをプラズマによりイオン化して測定することができる。図8に窒化ホウ素に含まれるppbレベルの金属元素の分析例⁸⁾を示す。Nd-YAGレーザー光(1J/パルス)を試料表面に集光し、気化した試料をプラズマ中へ噴霧して質量スペクトルを測定している。測定に要した時間は1分間である。この様にレーザーを用いることにより固体試料の元素分析も可能であり、ICP-MS法は幅広い試料の高感度な元素分析法として注目されている。

4. おわりに

元素分析は物質の組成を知る最も基本的な分析法の1つである。また試料中に含まれる極微量元素についての知見を得ることは、機能・物性に及ぼすこれら元素の役割を解明する上でも極めて重要であり、ICP分析装置は電子材料や生化学など広い分野においてかなりのニーズがあるものと考えられる。最近分析センターに問い合わせがあった分析例も、歯科用の石膏(CaSO_4)中に含まれる不純物元素の濃度を測定したい、金箔中に含まれる不純物を知りたいなどで、極微量元素の分析に関するものが多い。しかしながら、現在分析センターにはICP分析装置は設置されておらず、上述のような元素分析に対しては蛍光X線分析装置（特殊廃液処理施設に設置）による測定を依頼したり、また原子吸光分析装置により測定を行っているが、あまり満足のいく結果は得られていない。本稿で紹介したように、ICP分析装置は最先端の研究分野へ大きく貢献するも

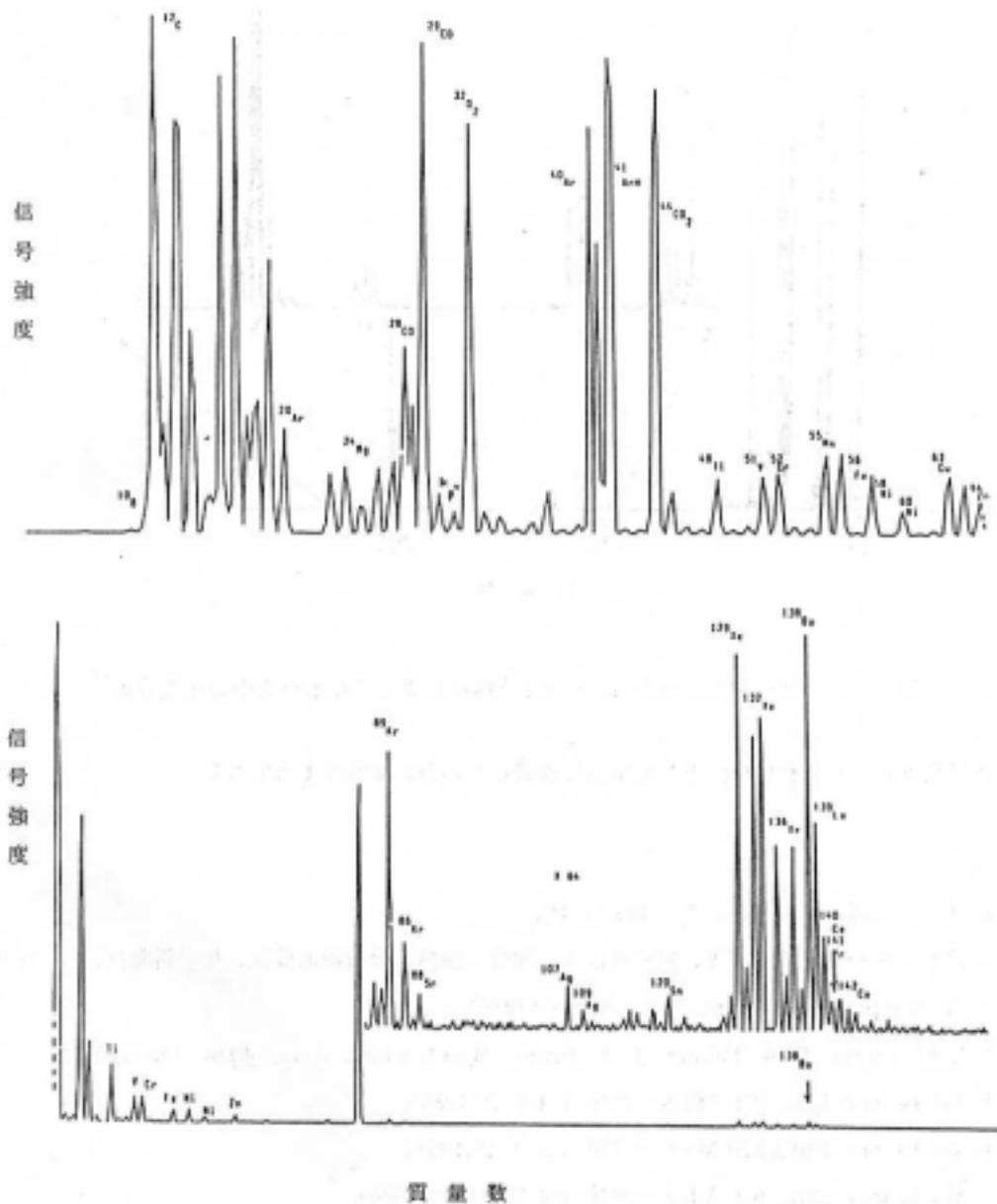


図7 ICP-MS法による原油中の金属元素の分析⁷⁾

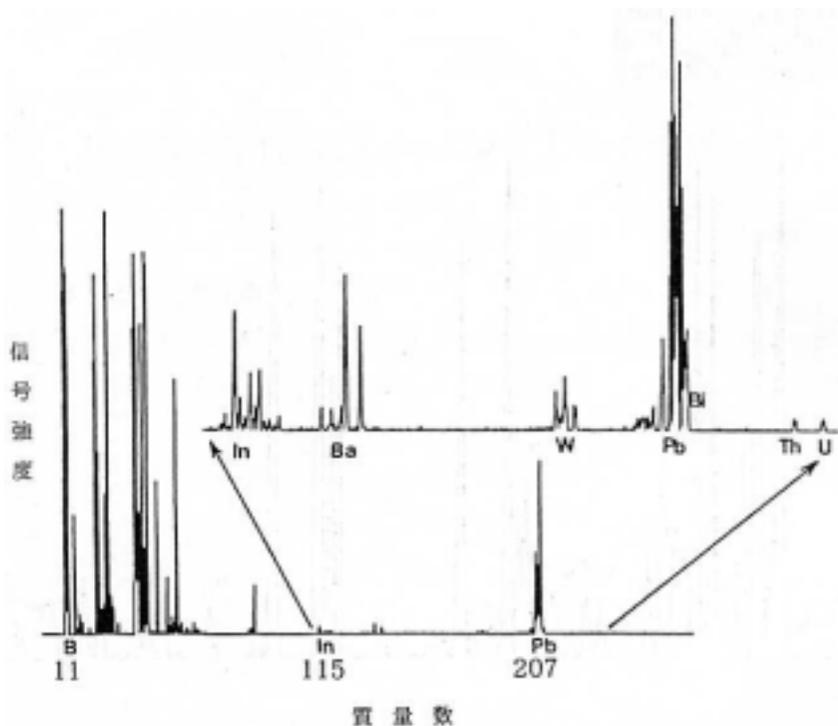


図8 レーザーアブレーション ICP-MS 法による窒化ホウ素中の元素分析⁸⁾

のと期待され、共同利用機器として早急に設置したい分析機器の1つである。

文 献

- 1) 河口 広司、ぶんせき、5、272 (1976).
- 2) 武藤 義一、梅崎 芳美、間宮真佐人、河合 隆昌、分析機器要覧、化学新聞社、56(1980).
- 3) W.Slavin, Anal. Chem., 58, 589A (1986).
- 4) L.M.Faires, B.A.Palmer, J.W.Brault, Spectrochim. Acta, 40B, 135 (1985).
- 5) VG Isotope Ltd., ICP-MS データ集 vol.7, 2 (1986).
- 6) VG Isotope Ltd., ICP-MS データ集 vol.1, 10 (1984).
- 7) VG Isotope Ltd., ICP-MS データ集 vol.2, 15~17 (1984).
- 8) VG Isotope Ltd., ICP-MS データ集 vol.8, 1 (1986).

固定化酵素を用いる多成分同時定量用
フローインジェクション分析

農学部 松本 清

酵素を用いる分析法は酵素固定化法ならびに酵素センサーの開発によって加速度的に発展しつつある。一方、フローインジェクション分析法(FIA)はその簡便・迅速性の故に分析法発表後いまだ10年余しか経過していないにも拘わらず、その利用価値は高く評価されている。これらを背景として固定化酵素リアクターとFIAを結合した迅速分析法が精力的に研究されつつある。しかしながら、これまで研究あるいは開発されてきた方法は単一成分を対象としたものであった。最近、この弱点を克服するため、分析装置(分析法)の多機能化が志向されるようになってきた。そこで、ここでは固定化酵素リアクターを用いる多成分同時定量用FIA法について紹介したい。

分析目的に多用される酵素反応においては、酵素の増減、過酸化水素の生成、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(酸化型:NAD、還元型:NADH)の増減など、モニターする化学物質の種類は比較的少ない。例えば、NADは多数の脱水素酵素反応における基質の酸化に関与する。そこで、NADの関与する複数の脱水素酵素を用い、各反応において共通して生成するNADHを検出することによって数種の基質を同時に定量することが可能である。この考えのもとに、乳酸、グルコース、グリセロールの3成分を同時に定量するシステムが報告されている。¹⁾図1にこのFIAシステムの概

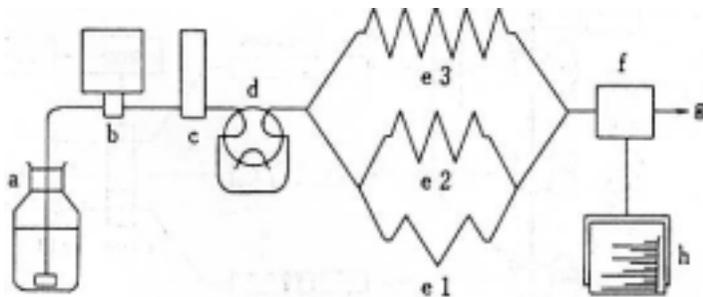


Fig.1 Schematic diagram of flow injection analytical system. a, carrier solution; b, pump; c, pulse damper; d, injector; e1-e3, enzyme-immobilized reactors; f, fluorimetric detector; g, waste; h, recorder. (ref. 1)

略を示す。システム内の各部分は図中の説明に示す通りであるが、e1～e3にはガラスキャピラリー内壁をアミノシラン処理した後、乳酸脱水素酵素、グリセロール脱水素酵素、グルコース脱水素酵素が別々に固定化されている。この方法では、分岐点からのリアクターの管径と長さを変えることによって、酵素固定化リアクター内での基質の滞留時間を巧みに制御している。そのため、上

記3成分が重なりなしに1台の蛍光検出器で感度良く検出されている。

過酸化水素を検出する系として、グルコース、スクロースの同時定量が図2に示すシステムによって行われている。²⁾ 図2において、インベルターゼカラム(カラム)をバイパスする部分には遅延コ

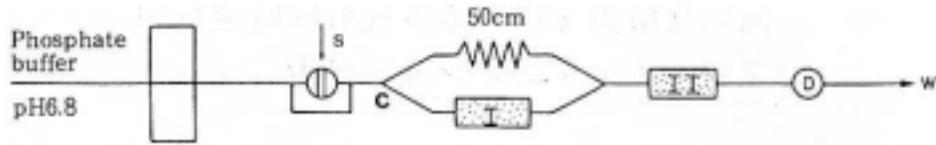


Fig.2 Manifold for simultaneous determination of sucrose and glucose (ref. 2)

I : invertase, mutarotase, II : glucose oxidase

イルが挿入されている。糖混合試料は分岐点Cで分割され、一方は遅延コイルへ、他方はカラムへと流れる。カラムにおいて、スクロースはグルコースに変換され、カラムに到達した時点で過酸化水素に変換されスクロースとグルコースの合計量として検知される。遅延コイル側を通ったサンプルは時間的に遅れてカラムに達しグルコース量のみの信号を与える。従って、合計量の信号からグルコースのみの信号を差し引くことによって分別定量が可能である。

酵素反応生成物が共通でない場合には、それぞれのモニター対象物に合わせた測定系を組む必要がある。このような例として、マルチチャンネル型の白金フローセルとマルチチャンネルポテンシヨスタットの使用が挙げられる。図3にグルコース、スクロース、フラクトースの3成分定量用シ

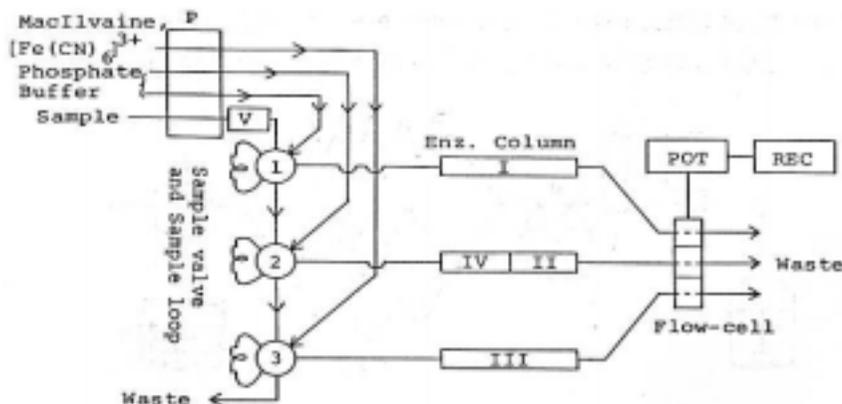


Fig.3 Schematic diagram of multi-channel flow injection analytical system

I : glucose oxidase, II : invertase, mutarotase, glucose oxidase, III : fructose dehydrogenase, IV : glucose oxidase, catalase, V : ascorbate oxidase

ステムの概略を示す。カラム担体として CNBr-Activated Sepharose あるいは Amino Cellulofine を用い、各カラムに図中の説明に示している各酵素を固定化している。カラム および における生成物は過酸化水素で共通しているため、+0.65V vs . Ag/AgCl の一定電位で検出される。ここで、

スクロース定量用のラインには共存するグルコースを除去するため、除去カラム をカラム の直前に装着している。フラクトースは電子受容体としてヘキサシアノ鉄()酸塩を用い、生成したヘキサシアノ鉄()酸塩を電気化学的に再酸化(+0.385V vs. SCE)することによって検出している。³⁾ 果実のように、試料中にアスコルビン酸が含まれている場合には、試料導入前にアスコルビン酸オキシダーゼを固定化した除去カラム を装着することによって除去が可能である。このようなシステムは、各酵素の至適条件で反応を行わせることが可能であるばかりでなく、全く系統の異なる基質群(糖、アルコール、有機酸、核酸関連物質等)の組み合わせにも適用可能である利点を持つ。

これらの方向は、現在開発が待望されている味センサーへの基礎段階として、半導体バイオセンサーと共に今後の発展が期待される。

- 1) F.Morishita et al. : Ana1. Sci., 5, 411 (1986).
- 2) M.Masoom and A.Townshend : Anal. Chim. Acta , 171 , 185(1985) .
- 3) K.Matsumoto et al. : Anal . Chem., 58 , 2732 (1986) .

昭和 60 年度 中央分析センター機器の利用状況

中央分析センター（筑紫地区）

装 置 名	所 属	件 数	時 間
エスカスキャンニングオージ工表面 分析装置	センター	107	221
走査電子顕微鏡		23	87
蛍光 X 線分析装置		70	55
エネルギー分散型 X 線回折計		3	27
島津 線回折計		42	179
集中法粉末 線回折計		39	75
赤外分光光度計 (IR-400)		201	83
示差走査熱量計		125	197
雰囲気中液体急冷装置		53	47
高周波 2 極スパッタ装置		49	350
直続式動的粘弾性測定装置		10	54
ラバープレス		146	61
真空蒸着装置		186	298
セイコー熱分析装置		43	123
核磁気共鳴吸収装置 (JNM - FX100)	53	39	
多核種用 F T 型 NMR	生・化	18	35
電子式精密自動天秤	分 子	2	1

中央分析センター工学分室（箱崎地区）

装 置 名	所 属	件 数	時 間
X線回折計（ADG - 302）	センター	263	233
フーリエ変換赤外分光光度計		380	555
原子吸光分光装置		2,275	193
熱天秤（TG - 30）		68	117
示差熱分析装置（DTA - 30）		33	88
微量水分測定装置		59	10
シンクログラフ		14	22
ガラスキャピラリー作成装置		6	22
表面張力測定装置		1	5
NMR（R - 24B）		応・4	5,250
NMR（R - 24B）	合・5	1,929	648
NMR（R - 20）	合・2	83	38
NMR（R - 600）	合・1	347	147
NMR（WH - 90）		16	19
ESR（JESME - 3X）	合・2	184	1,500
赤外分光光度計	合・5	60	39
分光けい光光度計	工 分	53	112
レーザーラマン分光光度計	合・5	17	30
円二色分散計	電子・5	116	312
発光分析装置	治・2	17	44
示差走査熱量計	応・2	65	247
走査型電子顕微鏡	応・1	845	565
イオンコーティング装置		309	60
光透過式粒度分布測定器	応・3	117	118
表面積測定装置	応・3	89	110
精密分留装置	応・4	1	4
シンクログラフ	合・4	1,321	357
精密天秤	応・4	401	35
磁化率測定装置	合・2	2	5
プラズマデポジション装置	応・2	403	1,501